

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-160123

(43)Date of publication of application : 25.06.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/3205

H01L 21/302

H01L 21/318

(21)Application number : 04-141527

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 02.06.1992

(72)Inventor : KADOMURA SHINGO

(30)Priority

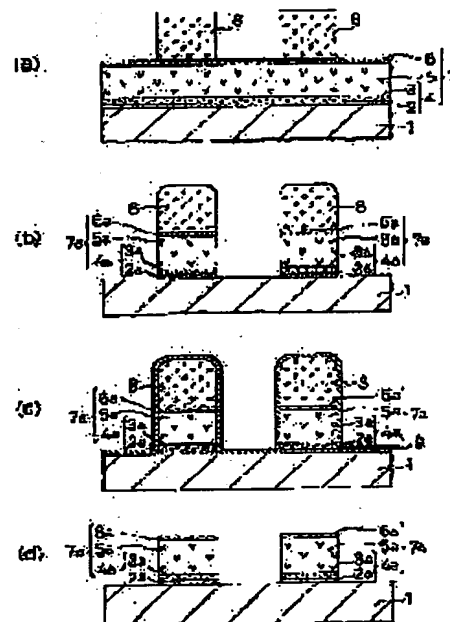
Priority number : 03244523  
03246450Priority date : 29.08.1991  
02.09.1991Priority country : JP  
JP

## (54) FORMATION OF WIRING

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To passivate an Al interconnection pattern and the bottom of a contact hole without decreasing the particle level.

**CONSTITUTION:** After an Al laminated wiring layer 7 is etched through a resist mask 8, a wafer is plasma-treated using S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixed gas without being exposed to the air. In this treatment, a water-proof sulfur nitride protective film 9, composed chiefly of polythiazyl (SN)<sub>x</sub>, is deposited on the whole surface of the wafer and the film 9 exhibits a passivation effect. Right before moving to the next process, the wafer is heated to about 150° C and then the sulfur nitride protective film 9 is easily sublimated or dissolved. It would be more effective if the resist mask 8 is removed before plasma treatment. This method is also effective as a method for temporary passivation of the bottom of a contact hole after a natural oxide film formed on an exposed surface of a lower wiring material layer at the bottom of the contact hole is removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3191407

[Date of registration]

25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

2/2 ページ

[Date of extinction of right]

(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-160123

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 21/3205  
21/302

G 7353-4M

N 7353-4M

7353-4M

7353-4M

H 0 1 L 21/ 88

B

N

審査請求 未請求 請求項の数6(全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-141527

(22)出願日 平成4年(1992)6月2日

(31)優先権主張番号 特願平3-244523

(32)優先日 平3(1991)8月29日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平3-246450

(32)優先日 平3(1991)9月2日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 門村 新吾

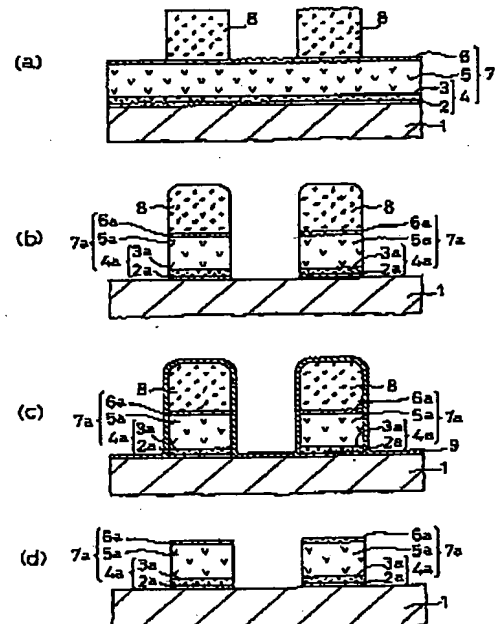
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 配線形成方法

(57)【要約】

【目的】 パーティクル・レベルを悪化させずにA1系配線パターンや接続孔底面のパッシベーションを行う。

【構成】 A1系積層配線層7をレジスト・マスク8を介してエッチングした後、ウェハを大気開放せずにS<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスを用いてプラズマ処理を行う。この処理では、ポリチアジル(SN)<sub>x</sub>を主体とする耐水性の窒化イオウ系保護膜9がウェハ全面に堆積し、パッシベーション効果を発揮する。次工程の実施直前にウェハを約150℃に加熱すれば、窒化イオウ系保護膜9は容易に昇華または分解する。プラズマ処理前にレジスト・マスク8を除去しておけば、一層効果的である。本発明は、コンタクト・ホール底面において下層配線材料層の露出面上の自然酸化膜を除去した後、この底面を一時的にパッシベーションする方法としても有効である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上のアルミニウム系配線層をレジスト・マスクを介してエッチングすることによりアルミニウム系配線パターンを形成する工程と、  
前記基板を高真空下に保持したまま該基板の温度を室温以下に制御し、少なくとも前記アルミニウム系配線パターンの露出面を窒化イオウ系化合物層で被覆する工程と、

前記窒化イオウ系化合物層を次工程の実施直前に除去する工程とを有することを特徴とする配線形成方法。

【請求項2】 基板上のアルミニウム系配線層をレジスト・マスクを介してエッチングすることによりアルミニウム系配線パターンを形成する工程と、  
前記レジスト・マスクを除去する工程と、  
前記基板の温度を室温以下に制御し、少なくとも前記アルミニウム系配線パターンの露出面を窒化イオウ系化合物層で被覆する工程と、  
前記窒化イオウ系化合物層を次工程の実施直前に除去する工程とを有することを特徴とする配線形成方法。

【請求項3】 前記窒化イオウ系化合物層は、 $SF_2$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_{10}$ 、 $H_2S$ から選ばれる少なくとも1種のイオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスが放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより形成されることを特徴とする請求項1または請求項2記載の配線形成方法。

【請求項4】 基板上の下層配線材料層上の絶縁膜に接続孔を開く工程と、  
前記接続孔の底面に露出した前記下層配線材料層の表面の自然酸化膜を除去する工程と、  
前記基板を高真空下に保持したまま該基板の温度を室温以下に制御し、少なくとも前記接続孔の底面を窒化イオウ系化合物層で被覆する工程と、  
前記窒化イオウ系化合物層を次工程の実施直前に除去する工程と、  
前記基板を高真空下に保持したまま前記接続孔を上層配線材料層により埋め込む工程とを有することを特徴とする配線形成方法。

【請求項5】 基板上の下層配線材料層上の絶縁膜に接続孔を開く工程と、  
前記基板の温度を室温以下に制御し、前記接続孔の底面に露出した前記下層配線材料層の表面の自然酸化膜を除去しながら少なくとも該接続孔の底面を窒化イオウ系化合物層で被覆する工程と、  
前記窒化イオウ系化合物層を次工程の実施直前に除去する工程と、  
前記基板を高真空下に保持したまま前記接続孔を上層配線材料層により埋め込む工程とを有することを特徴とする配線形成方法。

【請求項6】 前記窒化イオウ系化合物層は、 $S$

2

$2F_2$ 、 $SF_2$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_{10}$ 、 $S_3Cl_2$ 、 $S_2Cl_2$ 、 $SCl_2$ 、 $S_3Br_2$ 、 $S_2Br_2$ 、 $SBr_2$ 、 $H_2S$ から選ばれる少なくとも1種のイオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスが放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより形成されることを特徴とする請求項4または請求項5記載の配線形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、配線形成方法に関し、特にエッチング直後のアルミニウム（Al）系配線パターンや接続孔の底面等、周辺環境中の酸素や水分の悪影響を受け易い表面を保護することにより、信頼性の高い配線形成を製造装置のマルチチャンバ化によるコスト増等を招くことなく実現する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年のVLSI、ULSI等にみられるように半導体装置の高集積化および高性能化が進展するに伴い、配線形成工程の途中において各種材料層の表面が大気もしくは酸化性雰囲気との接触によって受ける化学変化が、最終的に形成されるデバイスの信頼性に重大な影響を及ぼす事例が増加している。この化学変化の代表例としては、Al系配線層のエッチング後に生ずるアフターコロージョン、およびコンタクト・ホールやビア・ホールの底面に露出した下層配線材料層の表面における自然酸化膜の形成等を挙げることができる。

【0003】 アフターコロージョンとは、主としてAl系配線層のドライエッチング後に発生する腐食のことであり、その発生メカニズムについては、たとえば月刊セミコンダクターワールド1989年4月号p. 101～106（プレスジャーナル社刊）に詳述されている。要約すれば以下のとおりである。Al系配線層のドライエッチングは、一般に塩素系ガスをを用いて行われている。たとえば、特公昭59-22374号公報に開示される $BCl_3/Cl_2$ 混合ガスはその代表例である。この結果、エッチング後のパターン近傍には反応生成物である $AlCl_x$ やエッチング・ガスの分解生成物等が必然的に残留する。これらは、ウェハの表面に吸着するのみならず、レジスト・マスクの内部にも吸蔵される。これら塩素系の反応生成物やエッチング・ガスの分解生成物が空気中の水分を吸収して電解質の液滴を形成すると、この液滴中にAlが溶出して腐食が発生するわけである。さらに、レジスト・マスクと塩素系活性種との反応により形成される炭素系ポリマー $CCl_x$ は側壁保護膜として異方性の確保に重要な役割を果たしているが、この炭素系ポリマー中のClも有害な残留塩素となってしまう。

【0004】 上記アフターコロージョンは、Al系配線材料にストレスマイグレーション対策としてCuが添加されるようになって以来、一層深刻化している。それ

3

は、エッチング反応生成物である $\text{CuCl}$ がその低い蒸気圧のためにエッチング後もパターン近傍に残留し、ここに水分が供給されると $\text{Cl}^-$ を電解質とし、 $\text{Al}$ と $\text{Cu}$ とを両極とする局部電池が形成されてしまうからである。

【0005】また、近年のようなデザイン・ルールの微細化に伴って $\text{Al}$ 系配線層が単独で配線材料層として使用されることが少なくなっていることも、アフターコーロージョン防止の観点からは不利な要因である。たとえば、 $\text{Al}$ 系配線層とシリコン基板との間には、両者の合金化反応やシリコンの析出を防止するためにバリアメタルを設けることが一般化している。また、 $\text{Al}$ 系配線層の表面には、フォトリソグラフィの精度を向上させるために、アモルファス・シリコンや $\text{TiON}$ 等からなる反射防止膜が積層されるようになってきている。これらの場合には、エッチング断面に異種材料層が接触した状態で露出するため、大気中で液滴が形成されるとやはり局部電池効果により $\text{Al}$ の溶出が促進されるからである。また、異種材料層のミクロな隙間も、塩素や塩素化合物が残留する場を提供してしまう。

【0006】上述のアフターコーロージョンの発生メカニズムは、程度の差こそあれ、残留臭素についてもほぼ同様である。そこで、本明細書中では特に断らない限り、フッ素を除外し、塩素と臭素とを特にハロゲンと総称することとする。

【0007】アフターコーロージョンを防止するための対策としては、(a)  $\text{CF}_4$  や  $\text{CHF}_3$  等のフルオロカーボン系ガスを用いるプラズマ・クリーニング、(b) 酸素プラズマ・アッシングによるレジスト・マスクと側壁保護膜の除去、(c)  $\text{NH}_3$  ガスによるプラズマ・クリーニングとウェハ水洗との組み合わせ、等が知られている。これらの対策は、いずれも残留ハロゲンの除去を目的とするものである。すなわち、塩素や臭素をフッ素に置換して反応生成物の蒸気圧を高めるか、残留ハロゲンを多く含むレジスト・マスクや側壁保護膜をアッシングにより除去してしまうか、ハロゲン化合物をハロゲン化アンモニウムのような不活性化化合物に変換するか、あるいはこれらと同時に耐蝕性の高い $\text{AlF}_3$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ の被膜を $\text{Al}$ 系配線層の表面に形成することにより、アフターコーロージョンを抑制するものである。しかし、いずれも決定的な効果を上げるには至っていない。

【0008】一方、上述のような残留ハロゲンの除去とは発想を異とし、 $\text{Al}$ 系配線層のパターニング後に $\text{CHF}_3$ 等の堆積性ガスを用いてウェハ表面を炭素系ポリマーで被覆すること、いわゆるポリマー・パッシベーションも検討されている。たとえば、第36回応用物理学関係連合講演会(1989年春季年会)、講演予稿集第2分冊、p. 460、演題番号28p-ZF-1、および月刊セミコンダクターワールド1990年10月号、p. 44-49(プレスジャーナル社刊)には、 $\text{Al}$ 系

4

配線層のジャストエッチングを終了した後、オーバーエッチングの直前に $\text{CHF}_3$ プラズマ処理およびエッチバックにより $\text{Al}$ 系配線層の側壁面に選択的に炭素系ポリマーからなる側壁保護膜を形成する技術が報告されている。上記技術は、元来オーバーエッチングによる異方性形状の劣化を防止するために提案された技術であるが、その付随的效果としてアフターコーロージョンも抑制できる旨が明らかにされている。それは、 $\text{CHF}_3$ 中の $\text{F}$ がウェハ上の残留ハロゲンを置換し、また撥水性の炭素系ポリマーが $\text{Al}$ 系配線層への水分の到達を防止するために、次工程までの待機可能時間を延長することができるからである。

【0009】一方の自然酸化膜は、近年の半導体装置における多層配線構造の適用に伴って、クローズアップされてきた問題である。周知のように、半導体装置の高集積化および高性能化が進展するにつれ、デバイス・チップ上では配線部分の占有面積が増大しており、この占有面積によるチップの大型化を防止するため、配線の多層化が必須の技術となっている。

【0010】多層配線技術では、上層配線と下層配線との間で電気的接続を図るために層間絶縁膜にコンタクト・ホールやビア・ホール等の接続孔がエッチングにより開口され、続いてレジスト・マスクが除去された後、この接続孔を充填するように上層配線が形成される。実際の製造プロセスでは、エッチングが終了したウェハはエッチング・チャンバから搬出されて一旦大気に曝された後、レジスト・マスクを除去するためのアッシング装置に搬入され、さらに大気開放を経て上層配線を形成するためのプロセス・チャンバ(たとえばスパッタリング・チャンバ)に搬入される。この間に、接続孔の底面に露出した下層配線の表面には、自然酸化膜が不可避的に形成される。かかる自然酸化膜の存在は、コンタクト抵抗の増大の原因となる。また、近年では接続孔のアスペクト比の増大に伴い、接続孔の内部にタングステン等の金属を $\text{CVD}$ により選択成長させる技術が有望視されているが、かかる自然酸化膜は異常成長や成長阻害の原因ともなる。したがって、自然酸化膜は上層配線の形成前に完全に除去されていなければならない。

【0011】従来、自然酸化膜の除去は緩衝化フッ酸溶液等に前記基体を浸漬する、いわゆるウェット(湿式)処理により広く行われてきたが、水洗、乾燥等の工程を要するので煩雑であった。一方、前記気体を気化させた $\text{HF}$ (フッ化水素)等に接触させて自然酸化膜の除去を行う、いわゆるドライ(乾式)処理も研究されているが、まだ制御性に問題を残している。また、せっかく自然酸化膜を除去しても、次工程に移行する前に前記基体を大気中に一旦取り出せば、再び自然酸化膜が成長してしまう虞れが大きい。

【0012】このような自然酸化膜の再成長を防止するための技術が各方面で研究されており、ハードウェア

5

面、プロセス面双方からのアプローチとして次のような技術が知られている。

【0013】まずハードウェア面では、真空ロードロック機構を備えたウェハ・ハンドリング・ユニットの周囲に複数のプロセス・チャンバを配したマルチチャンバ・システムが提案されている。ウェハ・ハンドリング・ユニットと各チャンバとはそれぞれゲート・バルブを介して接続されているので、ウェハは大気中に取り出されることなく各チャンバ間を移動することができる。たとえば、月刊セミコンダクター・ワールド1990年9月号第126～130ページ（プレスジャーナル社刊）には、タングステン配線形成におけるマルチチャンバ・システムの適用例が紹介されている。

【0014】一方、プロセス面では、自然酸化膜を除去した後の下層配線の表面に炭素系ポリマーを堆積させて大気との接触を断つ、いわゆるポリマー・パッシベーションの手法が知られている。たとえば、第34回応用物理学関係連合講演会（1987年春季年会）講演予稿集、第2分冊p.460、演題番号31P-P-6には、自然酸化膜を除去した後のシリコン基板の表面に炭素系ポリマーもしくは炭素を堆積させ、次工程の直前にC1<sub>2</sub>を用いたUVアシスト・エッチングによりこれを除去する技術が報告されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のような従来のアプローチは、解決すべき問題点も抱えている。まず、アフターコーロージョン対策に関しては、未だ満足できるレベルの対策がないのが実情である。この中で、炭素系ポリマーの形成は比較的有望な技術であるが、ポリマーの段差被覆性（ステップ・カバレッジ）等によっては水分の侵入を完全には阻止し切れない場合も生ずる。また、レジスト・アッシングと炭素系ポリマーの形成とを併せて実施すれば、理想的な状態で行われた場合には極めて有効な対策を提供し得る。しかしこの場合、アッシングには高温が適し、ポリマー形成には低温が適するという相反する要求を満たす必要があり、条件の最適化が困難である。上記炭素系ポリマーがパーティクル汚染を惹起させる虞れも大きい。さらに、炭素系ポリマーをレジスト・アッシング後に形成するプロセスでは、該炭素系ポリマーを除去するためのアッシング工程が再度必要となり、工程増を招くというデメリットもある。

【0016】一方の自然酸化膜の除去に関しては、上述のマルチチャンバ・システムが一貫した雰囲気中での各種処理を可能とするため、プロセスの安定化、工程の短縮、工数の削減、汚染の低減等の多くのメリットをもたらす。しかしその反面、装置が非常に大型化し、プロセスの高度化に伴って装置価格やランニング・コストが高くなる等の問題を有する。

【0017】また、炭素系ポリマー等を利用することの

6

弊害は上述のとおりである。特に下層配線材料層がシリコン基板中に形成された不純物拡散領域等である場合には、炭素による汚染が発生することも懸念される。

【0018】そこで本発明は、装置を大型化させたりパーティクル・レベルを悪化させることなく効果的なパッシベーションを行うことにより、Al系配線パターンのアフタコーロージョンや、下層配線材料層の表面における自然酸化膜の再成長等を防止できる実用的な方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の配線形成方法は、まずアフターコーロージョンを抑制する方法を提案するものであり、基板上的Al系配線層をレジスト・マスクを介してエッチングすることによりAl系配線パターンを形成する工程と、前記基板を高真空中に保持したまま該基板の温度を室温以下に制御し、少なくとも前記Al系配線パターンの露出面を窒化イオウ系化合物層で被覆する工程と、前記窒化イオウ系化合物層を次工程の実施直前に除去する工程とを有することを特徴とする。

【0020】本発明はまた、前記Al系配線パターンを同様に形成した後、一旦レジスト・マスクを除去し、しかる後に前記Al系配線パターンの露出面を同様に窒化イオウ系化合物層で被覆することを特徴とする。

【0021】本発明はまた、前記窒化イオウ系化合物層が、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>、H<sub>2</sub>Sから選ばれる少なくとも1種のイオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスが放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより形成されることを特徴とする。

【0022】本発明はさらに、自然酸化膜の再成長を抑制する方法を提案するものであり、基板上的下層配線材料層上の絶縁膜に接続孔を開く工程と、前記接続孔の底面に露出した前記下層配線材料層の表面の自然酸化膜を除去する工程と、前記基板を高真空中に保持したまま該基板の温度を室温以下に制御し、少なくとも前記接続孔の底面を窒化イオウ系化合物層で被覆する工程と、前記窒化イオウ系化合物層を次工程の実施直前に除去する工程と、前記基板を高真空中に保持したまま前記接続孔を上層配線材料層により埋め込む工程とを有することを特徴とする。

【0023】本発明はまた、上記自然酸化膜の除去と窒化イオウ系化合物層の形成とを競合的に進行させることを特徴とする。

【0024】本発明はまた、前記窒化イオウ系化合物層が、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>、S<sub>3</sub>C1<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>、SC1<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、SBr<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sから選ばれる少なくとも1種のイオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスが放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより形成されることを特徴とする。

## 【0025】

【作用】本発明者は、ウェハ表面のパーティクル汚染やシリコン基板中への炭素汚染等を惹起させずにAl系配線パターンや下層配線材料層のパッシベーションを行い得る物質について検討を行い、窒化イオウ系化合物に着目した。上記窒化イオウ系化合物としては、後述するごとく種々の化合物が知られているが、本発明において特にパッシベーション効果を期待される代表的な化合物はポリチアジル(SN)<sub>x</sub>である。(SN)<sub>x</sub>は古くから無機導電性ポリマーとして知られている物質であり、その性質、構造等については、J. Am. Chem. Soc., Vol. 29, p. 6358-6363 (1975)に詳述されている。常圧下では208℃、減圧下では140-150℃付近まで安定に存在するポリマー状物質である。結晶を室温状態で1atmの乾燥O<sub>2</sub>雰囲気、もしくは湿潤O<sub>2</sub>雰囲気中に6日間放置しても変化を起こさないことから、酸化に対して極めて安定である。したがって、自然酸化膜を除去した後の下層配線材料層の表面を(SN)<sub>x</sub>で被覆しておけば、自然酸化膜の再成長を有効に抑制できるわけである。さらに、(SN)<sub>x</sub>は減圧下で140-150℃付近まで加熱すれば容易に分解または昇華し、完全に除去することができるので、パーティクル汚染を惹起させる懸念がない。

【0026】本発明ではまず、エッチング後のAl系配線パターンのパッシベーションに、この窒化イオウ系化合物を利用する。すなわち、レジスト・マスクを用いてAl系配線層をエッチングし、Al系配線パターンが形成された段階で、少なくとも該Al系配線パターンの側壁部を上記(SN)<sub>x</sub>を主体とする窒化イオウ系化合物層で被覆する。この場合、レジスト・マスクはまだ残っておりAl系配線パターンの露出面はパターン側壁部のみなので、少なくともこの部分をパッシベーションしておくわけである。しかも、上記窒化イオウ系化合物層は、ウェハを大気開放することなくAl系配線層のエッチングと連続工程で形成され、次工程のたとえば層間絶縁膜の形成の直前までAl系配線パターンの露出面を被覆している。したがって、Al系配線パターンと大気との接触を最小限に抑えることができ、アフターグローン耐性を大幅に向上させることができる。また、上記窒化イオウ系化合物層は、ウェハを加熱するのみで容易に昇華除去もしくは分解除去できるので、炭素系ポリマーを用いる場合のようなO<sub>2</sub>プラズマ・アッシングが不要であることも、本発明の大きなメリットである。

【0027】あるいは、窒化イオウ系材料層によるパッシベーションを、Al系配線層のエッチング終了後、レジスト・マスクを一旦除去してから行えば、さらに効果的である。これは、レジスト・マスクが除去されることにより、その中に吸蔵されている残留ハロゲンも同時に除去されるからである。

【0028】ところで、上記窒化イオウ系化合物層は、

プラズマCVDの原理で形成することができる。すなわち、イオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスを放電解離させ、プラズマ中に生成した窒化イオウ系化合物を室温以下に温度制御されたウェハ上に堆積させるのである。このとき、窒化イオウ系化合物層は、放電条件を適宜設定することによりウェハの全面に堆積させることも、あるいはイオンの垂直入射が起こらないパターン側壁部にのみ選択的に堆積させることもできる。

【0029】ここで使用されるイオウ系化合物は、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>、およびH<sub>2</sub>Sである。前四者は、フッ化イオウと総称される化合物の中でもS/F比(分子内のS原子数とF原子数の比)が比較的大きい化合物であり、同じフッ化イオウでもエッチング・ガスとして良く知られているSF<sub>6</sub>と異なり、放電解離条件下でプラズマ中に遊離のSを放出することができる。H<sub>2</sub>Sも同様である。

【0030】このプラズマCVDの過程では、最も単純に考えれば、窒素系化合物の放電解離によりプラズマ中に生成したNと、イオウ系化合物の放電解離によりプラズマ中に生成したSとが結合して、まずチアジル(N≡S)が形成される。このチアジルは、酸素類似体である一酸化窒素(NO)の構造から類推して不対電子を持っており、容易に重合して(SN)<sub>2</sub>を生ずる。(SN)<sub>2</sub>は30℃付近で分解する化合物であるが、20℃付近では容易に重合して(SN)<sub>4</sub>、さらには(SN)<sub>x</sub>を生成する。(SN)<sub>4</sub>は融点178℃、分解温度206℃の環状物質である。

【0031】なお、プラズマ中にF<sup>+</sup>が存在する系では上記(SN)<sub>x</sub>のS原子上にハロゲン原子が結合したフッ化チアジルが、また、H<sup>+</sup>が存在する系ではチアジル水素が生成し得る。さらに、条件によってはS<sub>4</sub>N<sub>2</sub>(融点23℃)、S<sub>11</sub>N<sub>2</sub>(融点150-155℃)、S<sub>15</sub>N<sub>2</sub>(融点137℃)、S<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(融点122℃)等のように分子内のS原子数とN原子数が不均衡な環状窒化イオウ化合物、あるいはこれら環状窒化イオウ化合物のN原子上にH原子が結合したS<sub>7</sub>NH(融点113.5℃)、1,3-S<sub>6</sub>(NH)<sub>2</sub>(融点130℃)、1,4-S<sub>6</sub>(NH)<sub>2</sub>(融点133℃)、1,5-S<sub>6</sub>(NH)<sub>2</sub>(融点155℃)、1,3,5-S<sub>5</sub>(NH)<sub>3</sub>(融点124℃)、1,3,6-S<sub>5</sub>(NH)<sub>3</sub>(融点131℃)、S<sub>4</sub>(NH)<sub>4</sub>(融点145℃)等のイミド型の化合物等も生成可能である。

【0032】いずれにしても、上述の窒化イオウ系化合物は室温以下に温度制御されたウェハ上で存在可能である。しかも、ウェハを加熱するだけで容易に分解除去または昇華除去できるため、ウェハの表面にパーティクル汚染を残したり、シリコン基板中に汚染を残す虞れがない。

【0033】本発明ではさらに、接続孔の底面に露出した下層配線材料層の表面のパッシベーションに、この窒

化イオウ系化合物を利用する。すなわち、下層配線材料層の表面の自然酸化膜を除去した後、ウェハを大気開放することなく該下層配線材料層の表面を直ちに上述の(SN)<sub>x</sub>を主体とする窒化イオウ系化合物層で被覆する。この状態は、次工程の実施直前まで維持される。これにより、下層配線材料層と大気との接触を断つことができ、自然酸化膜の再成長を防止することができる。しかも、上記窒化イオウ系化合物層は、ウェハを加熱するのみで容易に昇華除去もしくは分解除去できる。

【0034】あるいは、エッチング条件を最適化することにより、窒化イオウ系化合物の堆積による側壁保護膜の形成と自然酸化膜の除去とを競合過程により行うこともできる。この技術により、工程数を削減することができる。

【0035】この場合の窒化イオウ系化合物層の形成も、前述のようにプラズマCVD法の原理にもとづいて行うことができる。ただし、使用できるイオウ系化合物は、Al系配線パターンのパッシベーションの場合よりも広範囲の化合物群から選択することができる。すなわち、上述のフッ化イオウとH<sub>2</sub>Sに加えて、S<sub>3</sub>C1<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>C1<sub>2</sub>, SC1<sub>2</sub>等の塩化イオウ、およびS<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, SBr<sub>2</sub>等の臭化イオウが使用できる。つまり、Al系配線層のアフターコーロージョン防止の目的に照らせば、残留塩素や残留臭素をできる限り増加させず、かつ場合によってはこれらをフッ素に置換する効果を期待するために、フッ化イオウもしくはH<sub>2</sub>Sを使用することが好ましかった。これに対し、接続孔の底面の自然酸化膜を除去する目的では、下層配線材料層の断面ではなく表面が露出するだけなので、たとえ下層配線材料層がAl系配線層であっても、塩化イオウや臭化イオウも用いることができるのである。

【0036】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について図面を参照しながら説明する。

【0037】実施例1

本実施例は、本発明をAl系積層配線パターンのパッシベーションに適用し、バリヤメタル、Al-1%Si層、反射防止膜からなるAl系積層配線層をBC1<sub>3</sub>/C1<sub>2</sub>混合ガスを用いてエッチングした後、同じエッチング装置内でS<sub>2</sub>F<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスを用いてウェハの全面に窒化イオウ系保護膜を堆積させ、次工程の実施直前に該窒化イオウ系保護膜をウェハを加熱することにより除去した例である。このプロセスを、図1を参照しながら説明する。

【0038】本実施例でエッチング・サンプルとして使用したウェハは、図1(a)に示されるように、SiO<sub>2</sub>等からなる絶縁基板1上に厚さ約0.03μmのTi層2と厚さ約0.08μmのTiON層3からなるバリヤメタル4、厚さ約0.4μmのAl-1%Si層5、厚さ約0.03μmのTiON反射防止膜6が順次積層

されたAl系積層配線層7が形成され、さらに該Al系積層配線層7上に所定の形状にパターニングされた厚さ約1.0μmのレジスト・マスク8が形成されてなるものである。ここで、上記レジスト・マスク8は、たとえばノボラック系ポジ型フォトリソグレイ（東京応化工業社製、商品名TSMR-V3）とg線ステッパを用いて約0.5μmのパターン幅に形成されている。

【0039】上記ウェハをRFバイアス印加型の有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置のウェハ載置電極上にセットした。ここで、上記ウェハ載置電極は冷却配管を内蔵しており、装置外部に接続されるチラー等の冷却設備から冷媒の供給を受けることにより、エッチング中のウェハ温度を必要に応じて室温以下に温度制御できるようになされている。

【0040】まず、ウェハを特に冷却しない状態で、一例として下記の条件でAl系積層配線層7をエッチングした。

BC1 <sub>3</sub> 流量	60 SCCM
C1 <sub>2</sub> 流量	90 SCCM
ガス圧	2.1 Pa (=16 mTorr)

マイクロ波パワー 850 W (2.45 GHz)

RFバイアス・パワー 60 W (2 MHz)

この過程では、C1<sub>x</sub><sup>+</sup>によるラジカル反応がB<sup>+</sup>, BC1<sub>x</sub><sup>+</sup>, C1<sub>x</sub><sup>+</sup>等のイオンにアシストされる機構でエッチングが進行し、図1(b)に示されるように、異方性形状を有する積層配線パターン7aが形成された。なお、図中、エッチング後に形成された各材料層のパターンは、元の番号に添字aを付けて表してある。

【0041】前述の図1(b)に示される状態は、異なる種類の材料層の断面が互いに接して露出しており、また各材料層の界面にも残留塩素が取り込まれていることから、このまま大気中に放置すると極めてアフターコーロージョンが発生し易い状態と言える。そこで、同じ有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置内において、ウェハ載置電極に内蔵の冷却配管にエタノール冷媒を供給し、一例として下記の条件でプラズマ処理を行った。

【0042】

S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 流量	20 SCCM
H <sub>2</sub> 流量	20 SCCM
N <sub>2</sub> 流量	20 SCCM
ガス圧	1.3 Pa (=10 mTorr)

マイクロ波パワー 850 W (2.45 GHz)

RFバイアス・パワー 0 W

ウェハ温度 -20℃

ここで、上記H<sub>2</sub>は、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>から生成するF<sup>\*</sup>を捕捉してフッ化水素(HF)に変化させ、反応系内に見掛け上のS/F比を増大させて相対的にSに富む雰囲気を作り出すことに寄与している。



11

【0043】このプラズマ処理の過程では、 $S_2F_2$  から解離生成したSと $N_2$ とが反応して $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系化合物が生成し、バイアス無印加の条件下で冷却されたウェハの全面に薄く堆積した。この結果、図1(c)に示されるように、窒化イオウ系保護膜9が形成された。上記窒化イオウ系保護膜9は水に対して極めて安定であり、A1系積層配線パターン7aの側壁面と外界の水分との接触を遮断する役割を果たした。また、 $S_2F_2$  から生成する $F^*$ が、系内に残留している塩素をある程度置換した。この状態のウェハを大気中に放置したところ、48時間後にも何らアフターコロージョンの発生は認められなかった。

【0044】なお、このプラズマ処理中には、エッチング・チャンバの内壁部等を加熱してウェハ面以外の不要部分に窒化イオウ系化合物が堆積しないようにしておけば、パーティクル汚染を防止する上で極めて効果的である。

【0045】上記窒化イオウ系保護膜9は、次工程の実施直前にウェハを150℃程度に加熱すると、容易に分解または昇華して除去され、何らウェハ上にパーティクル汚染を残すことはなかった。このときの加熱は、予備加熱用のチャンバを用いても、あるいは加熱機構を組み込んだ搬送アーム等を使用しても良い。続いて、通常の $O_2$ プラズマ・アッシング等によりレジスト・マスク8を除去すると、図1(d)に示されるように、アフターコロージョンの発生していないA1系積層配線パターン7aが得られ、エッチング直後の状態をそのまま維持することができた。

【0046】なお、窒化イオウ系保護膜9の除去は、レジスト・マスク8のアッシング時に同時に行うこともできる。この場合、上記窒化イオウ系保護膜9は、加熱による分解、昇華と同時に燃焼反応によっても除去されることになる。この後、常法にしたがって層間絶縁膜の形成等を行えば良い。

#### 【0047】実施例2

本実施例は、本発明をA1系積層配線パターンのパッシベーションに適用した他の例であり、バリヤメタル、A1-1%Si層、反射防止膜からなるA1系積層配線層を $BCl_3/Cl_2$ 混合ガスを用いてエッチングした後、 $O_2/N_2$ 混合ガスを用いてレジスト・マスクを除去し、さらに $S_2F_2/H_2/N_2$ 混合ガスを用いてウェハの全面に窒化イオウ系保護膜を堆積させ、次工程の実施直前に該窒化イオウ系保護膜をウェハを加熱することにより除去した。このプロセスを、図2を参照しながら説明する。なお、図2の符号は前出の図1と共通である。

【0048】本実施例でエッチング・サンプルとして使用したウェハは、前出の図1(a)に示されるものと同じである。このウェハをマグネトロンRIE装置のエッチング・チャンバ内にセットし、一例として下記の条件

12

でA1系積層配線層7をエッチングした。

$BCl_3$  流量 60SCCM  
 $Cl_2$  流量 90SCCM  
 ガス圧 4Pa (=30mTorr)  
 RFパワー 1kW (13.56MHz)

この結果、図2(a)に示されるように異方性形状を有するA1系積層配線パターン7aが形成された。この状態は、前出の図1(b)と同じである。

【0049】次に、上記ウェハを上記マグネトロンRIE装置に付属のマイクロ波ダウンストリーム型アッシング装置に搬送し、一例として下記の条件でレジスト・マスク8を除去した。

$O_2$  流量 2000SCCM  
 $N_2$  流量 50SCCM  
 ガス圧 40Pa (=300mTorr)

マイクロ波パワー 1kW (2.45GHz)  
 ウェハ温度 200℃

この結果、ウェハ上には図2(b)に示されるように、A1系積層配線パターン7aが残された状態となった。

【0050】この状態は、図2(a)に示される状態と比べれば、残留塩素の吸蔵場所であるレジスト・マスク8が除去されている分だけアフターコロージョンの抑制には有利と言える。しかし、依然として異種材料層の断面が接触した状態で露出しており、各材料層の界面にも残留塩素が取り込まれているため、アフターコロージョンの懸念はまだ残る。そこで、ウェハを上記エッチング・チャンバに戻し、一例として下記の条件でプラズマ処理を行った。

#### 【0051】

$S_2F_2$  流量 20SCCM  
 $H_2$  流量 20SCCM  
 $N_2$  流量 20SCCM  
 ガス圧 1.3Pa (=10mTorr)  
 RFパワー 400W (13.56MHz)  
 ウェハ温度 -20℃

このプラズマ処理により、図2(c)に示されるように、ウェハの全面に窒化イオウ系保護膜9が薄く形成された。

【0052】この状態のウェハを大気中に放置したところ、72時間後にも何らアフターコロージョンの発生は認められなかった。

【0053】上記窒化イオウ系保護膜9は、次工程の実施直前にウェハを150℃程度に加熱すると容易に分解または昇華し、図2(d)に示されるように除去された。この結果、図2(b)に示された良好な積層配線パターン7aの状態をそのまま維持することができ、しかもウェハ上にパーティクル汚染が残ることはなかった。この後、常法にしたがって層間絶縁膜の形成等を行えば良い。

13

## 【0054】実施例3

本実施例は、本発明をコンタクト・ホール底部のパッシベーションに適用し、シリコン基板中に形成された不純物拡散領域の表面の $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜を $\text{S}_2\text{F}_2/\text{H}_2$ 混合ガスを用いて除去した後、 $\text{S}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合ガスを用いて該表面に窒化イオウ系保護膜を堆積させ、前記基板（ウェハ）を加熱して上記窒化イオウ系保護膜を除去し、直ちに選択CVD法によりタングステン（W）プラグを形成した例である。このプロセスを、図3を参照しながら説明する。

【0055】本実施例でサンプルとして使用したウェハを、図3（a）に示す。すなわち、下層配線材料層として不純物拡散領域12が形成されたシリコン基板11上に酸化シリコンからなる層間絶縁膜13が形成され、さらに図示されないレジスト・マスクを介して上記層間絶縁膜13のエッチングを行うことにより、上記不純物拡散領域12に臨むコンタクト・ホール14が開口されている。上記エッチングは、たとえばマグネトロンRIE（反応性イオン・エッチング）装置を使用し、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 流量50SCCM、ガス圧2Pa、RFパワー600W（13.56MHz）の条件で行った。上記コンタクト・ホール14の底面に露出した不純物拡散領域12の表層部には $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜15が形成されているが、これは、 $\text{O}_2$ プラズマ中でレジスト・マスクをアッシングした際に形成されたものである。

【0056】次に、上記 $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜15を除去するため、上記ウェハをRFバイアス印加型の有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置のウェハ載置電極上にセットし、一例として下記の条件でエッチングを行った。

$\text{S}_2\text{F}_2$ 流量	10SCCM
$\text{H}_2$ 流量	50SCCM
ガス圧	1.3Pa (=10mTorr)
マイクロ波パワー	850W (2.45GHz)
RFバイアス・パワー	5W (13.56MHz)
ウェハ温度	-70℃ (エタノール系冷媒使用)

ここでは、マイクロ波放電により $\text{S}_2\text{F}_2$ から解離生成する $\text{F}^*$ が $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜15を除去する過程と、同じく $\text{S}_2\text{F}_2$ から解離生成する $\text{S}$ がエッチング底面へ堆積する過程とが競合する。しかし、エッチング・ガスに $\text{H}_2$ が大過剰に添加されていることにより過剰な $\text{F}^*$ が $\text{HF}$ の形で反応系外へ除去されるため、エッチング反応は極めて穏やかに進行し、シリコン基板11にアンダカット等が生ずることはなかった。この結果、図3

(b)に示されるように、 $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜15が除去されると同時にS保護膜16が不純物拡散領域12の表面に形成された。

【0057】次に、同じエッチング装置内で条件を一例

14

として下記のように変更し、プラズマ処理を行った。

$\text{S}_2\text{F}_2$ 流量	10SCCM
$\text{H}_2$ 流量	5SCCM
$\text{N}_2$ 流量	10SCCM
ガス圧	1.3Pa (=10mTorr)
マイクロ波パワー	850W (2.45GHz)
RFバイアス・パワー	0W
ウェハ温度	20℃

10 このプラズマ処理の過程では、 $\text{S}_2\text{F}_2$ から解離生成した $\text{S}$ と $\text{N}_2$ とが反応して $(\text{SN})_x$ を主体とする窒化イオウ系化合物が生成し、バイアス無印加の条件下で冷却されたウェハの表面に吸着された。この結果、図3

(c)に示されるように、ウェハの全面にさらに窒化イオウ系保護膜17が形成された。この窒化イオウ系保護膜17は $\text{O}_2$ に対して極めて安定であり、不純物拡散領域12と大気との接触を遮断して $\text{SiO}_2$ 自然酸化膜の再成長を防止した。

【0058】次に、上記ウェハをCVD装置に搬送し、ウェハ・ステージの背面側からハロゲン・ランプ等を用いて該ウェハを加熱したところ、約150℃に昇温したところで上記窒化イオウ系保護膜17およびS保護膜16は分解または昇華し、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{SO}_x$ 等の形で除去された。この結果、図3（d）に示されるように、コンタクト・ホール14の底面には $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜の存在しないクリーンな状態の不純物拡散領域12の表面が露出した。このとき、ウェハ上には何らパーティクル汚染が残ることはなかった。

【0059】引き続き、上記コンタクト・ホール14内にWプラグを選択成長させるため、下記の条件で常圧CVDを行った。

$\text{WF}_6$ 流量	10SCCM
$\text{H}_2$ 流量	1000SCCM
$\text{SiH}_4$ 流量	7SCCM
ウェハ温度	260℃

40 この工程により、図3（e）に示されるように、コンタクト・ホール14の内部は上層配線材料層であるWプラグ18により埋め込まれた。上記のプロセスでは、選択成長が行われる直前まで不純物拡散領域2の表面がS保護膜16および窒化イオウ系保護膜17により被覆されていたので、 $\text{SiO}_x$ 自然酸化膜15が再成長に起因する選択性の破壊等をきたすことなく、良好な組織を有するWプラグ18を形成することができた。

## 【0060】実施例4

本実施例は、本発明を接続孔の底面のパッシベーションに適用した他の例であり、シリコン基板中に形成された不純物拡散領域の表面の自然酸化膜を $\text{HF}/\text{S}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合ガスを用いて除去すると共に、該表面へ窒化イオウ系保護膜を形成した。このプロセスを、図4を参照しながら説明する。なお、図4の符号は前出の図

50

15

3と共通である。

【0061】本実施例でサンプルとして使用したウェハは、図4(a)に示されるとおりであり、実施例3で前述したものと同一である。このウェハをRFバイアス印加型の有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置にセットし、一例として下記の条件でエッチングを行った。

HF流量 20SCCM  
 $S_2F_2$ 流量 10SCCM  
 $H_2$ 流量 20SCCM  
 $N_2$ 流量 20SCCM  
 ガス圧 1.3Pa (=10mTorr)  
 マイクロ波パワー 850W (2.45GHz)  
 RFバイアス・パワー 5W (2MHz)  
 ウェハ温度 25℃

【0062】この過程では、 $S_2F_2$ と $N_2$ に由来して $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系保護膜17が形成される過程と、主としてHFから生成する $F^*$ により $SiO_x$ 自然酸化膜15が除去される過程とが競合的に進行した。この結果、図4(a)に示される状態から、図4(b)に示されるように $SiO_x$ 自然酸化膜15が除去され、かつ窒化イオウ系保護膜17がウェハの全面に堆積した状態が直接得られた。

【0063】なお、上述のガス組成では、HFと $S_2F_2$ の双方が $F^*$ 供給源となり得るが、ここでは放電解離効率等を考慮して $S_2F_2$ は主としてS供給源として使用し、従来からブレイクスルー用ガスとして実績のあるHFを $F^*$ の主な供給源としている。その後、実施例3と同様にCVD装置内でウェハを加熱し、前出の図3(d)に示されるように窒化イオウ系保護膜17を除去した後、図3(e)に示されるようにWプラグ18を形成した。

#### 【0064】実施例5

本実施例は、本発明をビア・ホール23の底面のパッシベーションに適用し、Al-1%Si層21の表面の $AlO_x$ 自然酸化膜を $BCl_3$ を用いて除去した後、 $S_2Cl_2/H_2/N_2$ 混合ガスを用いて該表面に窒化イオウ系保護膜を堆積させ、ウェハを加熱して上記窒化イオウ系保護膜を除去し、直ちに選択CVD法によりWプラグを形成した例である。このプロセスを、図5を参照しながら説明する。

【0065】本実施例で処理サンプルとして使用したウェハは、図5(a)に示されるように、下層配線材料層であるAl-1%Si層21上に、酸化シリコン層からなる層間絶縁膜22が形成され、該層間絶縁膜22にビア・ホール23が開口され、その底面に $AlO_x$ 自然酸化膜24が形成されたものである。

【0066】上記ウェハをRFバイアス印加型の有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置にセットし、一例として下記の条件でエッチングを行った。

$BCl_3$ 流量 50SCCM

16

ガス圧 1.3Pa (=10mTorr)

マイクロ波パワー 850W (2.45GHz)

RFバイアス・パワー 50W (2MHz)

このエッチングの過程では、還元性を有する $BCl_3$ の作用により、図5(b)に示されるように、 $AlO_x$ 自然酸化膜24が $AlCl_x$ 、 $BO_x$ 等の形で除去された。

【0067】次に、同じエッチング装置内で条件を一例として下記のように変更し、プラズマ処理を行った。

$S_2Cl_2$ 流量 10SCCM

$H_2$ 流量 5SCCM

$N_2$ 流量 10SCCM

ガス圧 1.3Pa (=10mTorr)

マイクロ波パワー 850W (2.45GHz)

RFバイアス・パワー 0W

ウェハ温度 20℃

このプラズマ処理の過程では、 $S_2Cl_2$ から解離生成したSと $N_2$ とが反応して $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系化合物が生成し、バイアス無印加の条件下で冷却されたウェハの表面に吸着された。この結果、図5(c)に示されるように、ウェハの全面に窒化イオウ系保護膜25が形成された。

【0068】次に、上記ウェハをCVD装置に搬送し、ウェハ・ステージの背面側からハロゲン・ランプ等を用いて該ウェハを加熱したところ、約150℃に昇温したところで上記窒化イオウ系保護膜25は分解または昇華し、 $N_2$ 、 $NO_x$ 、S、 $SO_x$ 等の形で除去された。この結果、図5(d)に示されるように、ビア・ホール23の底面には $AlO_x$ 自然酸化膜の存在しないクリーンな状態のAl-1%Si層21の表面が露出した。このとき、ウェハ上には何らパーティクル汚染が残ることはなかった。

【0069】その後、実施例3と同様に選択CVDを行い、図5(e)に示されるようにWプラグ26を形成した。

【0070】以上、本発明を5つの実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。たとえば、Al系積層配線パターンのパッシベーションにおいては、 $S_2F_2$ 以外のフッ化イオウを使用してもほぼ同様の結果が得られる。 $H_2S$ の場合は $F^*$ による残留ハロゲンの置換ではなく、 $H^*$ による残留ハロゲンの捕捉が期待でき、またSの供給源となることから、やはり本発明において有用である。また、接続孔底部のパッシベーションにおいては、上述の $S_2F_2$ 、 $S_2Cl_2$ 以外に本発明で限定される他のイオウ系化合物を使用しても、ほぼ同様の結果が得られる。

【0071】 $N_2$ 系化合物としては、上述の $N_2$ の他、 $NF_3$ 等を使用することができる。 $NH_3$ はSと反応し

17

で硫化アンモニウムを生成する可能性があるので、好ましくない。窒化イオウ系化合物を生成させるための混合ガスにS/X比を増大させるために添加される化合物としては、上述の $H_2$ の他に、 $H_2S$ 、シラン系化合物等を使用しても良い。

【0072】本発明において使用されるエッチング・ガスや窒化イオウ系化合物層を形成するための混合ガスには、冷却効果、スパッタリング効果、希釈効果等を期待する意味で $He$ 、 $Ar$ 等の希ガスが適宜添加されていても構わない。さらに、本発明を $Al$ 系積層配線パターンのパッシベーションに適用する場合には、窒化イオウ系化合物層の形成を、従来公知のフッ素置換や水洗等のアフターコーロージョン防止対策と適宜組み合わせ、一層優れた効果を上げることも可能である。

【0073】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では $Al$ 系材料層のエッチング後のアフターコーロージョンを防止するためのパッシベーション、または自然酸化膜の再成長を防止するための接続孔の底面のパッシベーションが、窒化イオウ系化合物層を堆積させることにより行われる。これは、従来の炭素系ポリマーを用いたポリマー・パッシベーションとは異なり、ウェハ上にパーティクル汚染を発生させる懸念がない。また、上記窒化イオウ系化合物層はウェハ加熱するのみで容易に除去できるため、除去のための特別な設備も必要としない。さらに、ウェハ上に窒化イオウ系化合物層が堆積している間は、ウェハを大気中へ取り出して次工程の装置に搬送できるため、マルチ・チャンバ化が不要であり、装置の大型化やコストの上昇を回避することができる。

【0074】したがって、本発明は微細なデザイン・ルールにもとづいて設計され、高性能、高集積度、高信頼性を要求される半導体装置の製造に極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を $Al$ 系積層配線パターンのパッシベーションに適用したプロセス例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a)は $Al$ 系積層配線層上にレジスト・マスクが形成された状態、(b)はエッチングにより $Al$ 系積層配線パターンが形成された状態、(c)はウェハの全面が窒化イオウ系保護膜で被覆された状態、(d)は次工程の実施直前に窒化イオウ系保護膜とレジスト・マスクが除去された状態をそれぞれ表す。

【図2】本発明を $Al$ 系積層配線パターンのパッシベーションに適用した他のプロセス例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a)はレジスト・マスクを介したエッチングにより $Al$ 系積層配線パターンが形成された状態、(b)はレジスト・マスクが除去された状態、(c)はウェハの全面が窒化イオウ系保護膜で被覆された状態、(d)は次工程の実施直前に窒化イオウ

18

系保護膜が除去された状態をそれぞれ表す。

【図3】本発明をコンタクト・ホール底部のパッシベーションに適用したプロセス例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a)はコンタクト・ホールの底面に露出した不純物拡散領域の表面に $SiO_x$ 自然酸化膜が形成された状態、(b)は $SiO_x$ 自然酸化膜が除去されると共にコンタクト・ホールの底面に $S$ 保護膜が形成された状態、(c)はプラズマ処理によりウェハの全面にさらに窒化イオウ系保護膜が形成された状態、(d)はウェハ加熱により窒化イオウ系保護膜と $S$ 保護膜とが除去された状態、(e)は選択CVD法により $W$ プラグが形成された状態をそれぞれ表す。

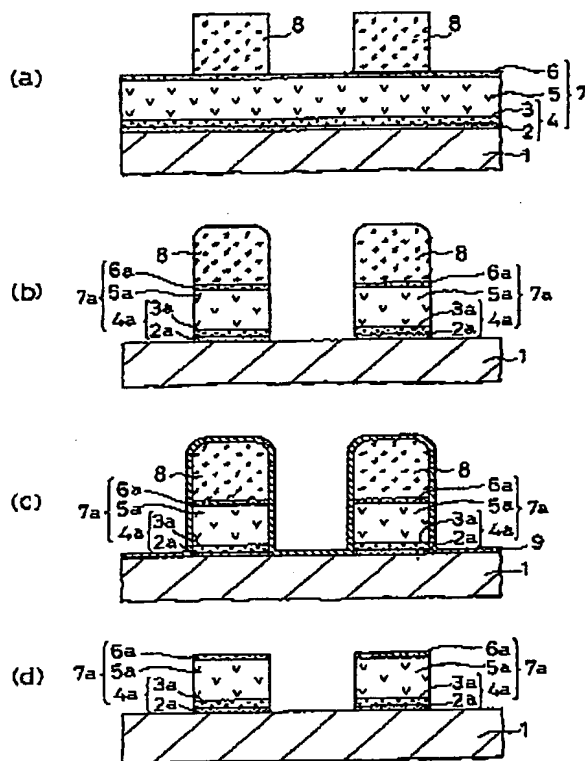
【図4】本発明をコンタクト・ホール底部のパッシベーションに適用した他のプロセス例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a)はコンタクト・ホールの底面に露出した不純物拡散領域の表面に $SiO_x$ 自然酸化膜が形成された状態、(b)は $SiO_x$ 自然酸化膜が除去されると同時にウェハの全面に窒化イオウ系保護膜が形成された状態をそれぞれ表す。

【図5】本発明をビア・ホール底部のパッシベーションに適用したプロセス例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a)はビア・ホールの底面に露出した $Al-1\%Si$ 層の表面に $AlO_x$ 自然酸化膜が形成された状態、(b)は $AlO_x$ 自然酸化膜が除去された状態、(c)はプラズマ処理によりウェハの全面に窒化イオウ系化合物層が形成された状態、(d)はウェハ加熱により窒化イオウ系化合物層が除去された状態、(e)は選択CVD法により $W$ プラグが形成された状態をそれぞれ表す。

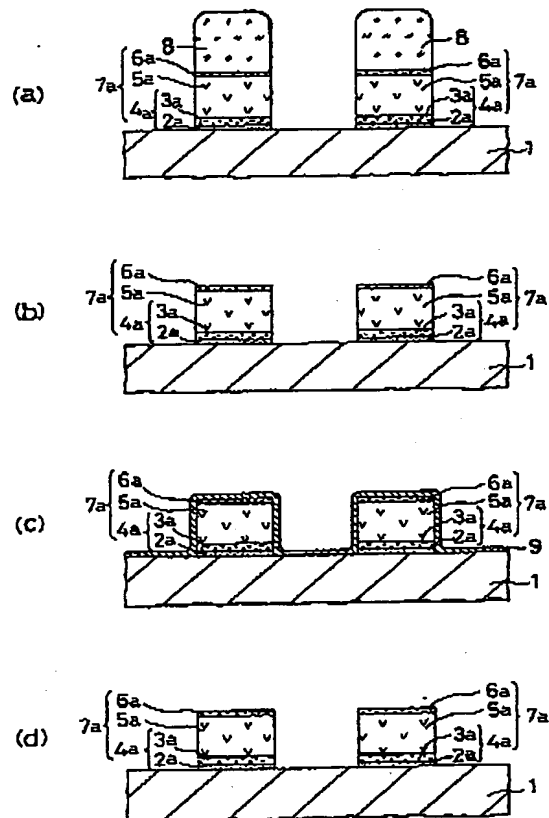
【符号の説明】

1	・・・絶縁基板
2	・・・ $Ti$ 層
3	・・・ $TiON$ 層
4	・・・バリヤメタル
5, 21	・・・ $Al-1\%Si$ 層
6	・・・ $TiON$ 反射防止膜
7	・・・ $Al$ 系積層配線層
7a	・・・ $Al$ 系積層配線パターン
8	・・・レジスト・マスク
9, 17, 25	・・・窒化イオウ系保護膜
11	・・・シリコン基板
12	・・・不純物拡散領域
13, 22	・・・層間絶縁膜
14	・・・コンタクト・ホール
15	・・・ $SiO_x$ 自然酸化膜
16	・・・ $S$ 保護膜
18, 26	・・・ $W$ プラグ
23	・・・ビア・ホール
24	・・・ $AlO_x$ 自然酸化膜

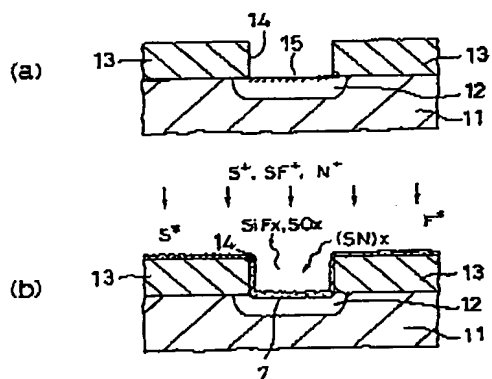
【図1】



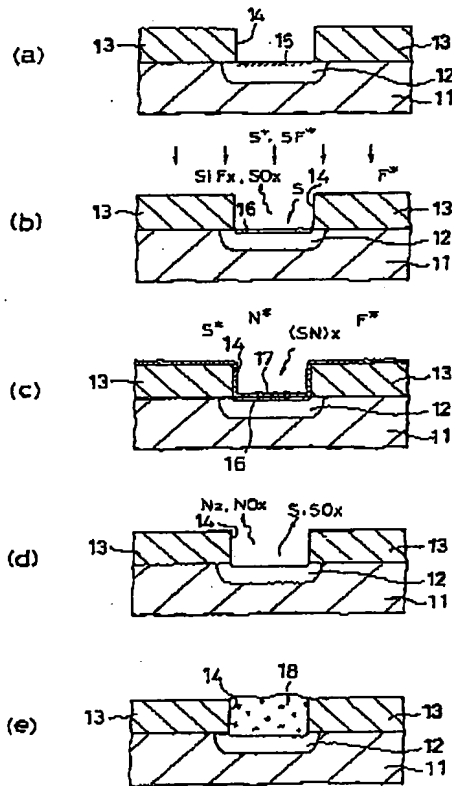
【図2】



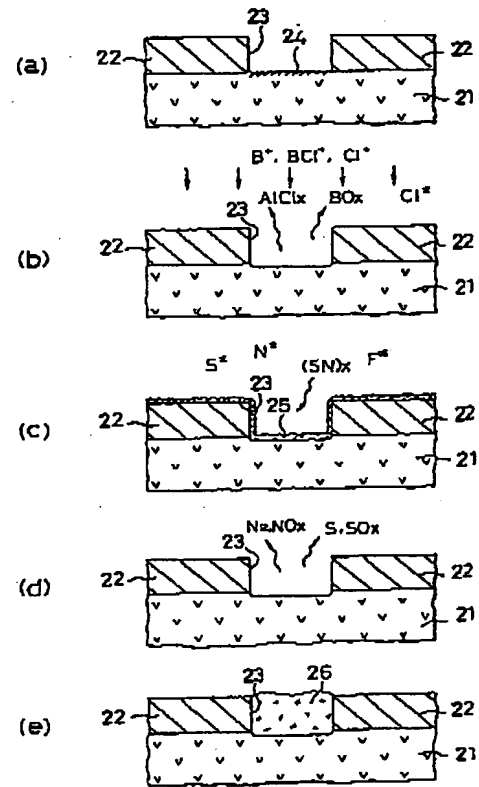
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 5  
H 0 1 L 21/318

識別記号 庁内整理番号  
A 8518-4M

F I

技術表示箇所